

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-273938

(43)Date of publication of application : 05.10.2001

(51)Int.Cl. H01M 14/00

H01L 31/04

(21)Application number : 2000-088188 (71)Applicant : HITACHI MAXELL
LTD

(22)Date of filing : 28.03.2000 (72)Inventor : NISHIHARA SHOJI
SEKIGUCHI TAKASHI

KOJIMA KATSUNORI

KISHI FUMIHIKO

(54) PHOTOELECTRIC TRANSDUCER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoelectric transducer using a new gel electrolyte, in which the liquid leakage is prevented by the gellation of electrolytic solution, and in which photoelectric transducing characteristics is not degraded by the gellation of electrolytic solution.

SOLUTION: In the photoelectric transducer having at least an electrode on whose one side face a semiconductor layer is coated, a counter electrode opposing to the semiconductor layer of this electrode, and an electrolyte layer arranged between the semiconductor layer of the electrode and the counter electrode, the electrolyte layer is formed from a gelatinous electrolyte formed by polymerizing a mixture solution composed of a crosslinking substance containing 51 wt.% or more of at least bi-functional vinyl monomer, a solvent, and a redox series composing substance.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 14.07.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In the optoelectric transducer which has the electrolyte layer arranged at least between the electrode with which the semi-conductor layer was put on one field, the counter-electrode which stands face to face against said semi-conductor layer of this electrode, and said semi-conductor layer and counter-electrode of this electrode The optoelectric transducer characterized by being formed from the gel electrolyte generated by carrying out the polymerization of the mixed solution with which said electrolyte layer consists of the cross-linking matter which contains the vinyl monomer of two or more functionality 51% of the weight or more, a solvent, and an oxidation reduction system constituent at least.

[Claim 2] Said cross-linking matter is an optoelectric transducer according to claim 1 characterized by containing the vinyl monomer of four or more functionality 51% of the weight or more.

[Claim 3] Said mixed solution is an optoelectric transducer according to claim 1 characterized by containing a polymerization initiator further.

[Claim 4] Said solvent is an optoelectric transducer according to claim 1 characterized by being an organic solvent.

[Claim 5] Said oxidation reduction system constituent is an optoelectric transducer according to claim 1 characterized by being the oxidation reduction system constituent of a couple which has the respectively same charge, and which consists of an oxidant and a reductant.

[Claim 6] Said mixed solution is an optoelectric transducer according to claim 1 characterized by containing said cross-linking matter and containing 65 % of the weight - 96.5 % of the weight and said oxidation reduction system constituent for said solvent 0.5 % of the weight to 5% of the weight 3 % of the weight to 30% of the weight.

[Claim 7] Said mixed solution is an optoelectric transducer according to claim 1 characterized by a polymerization being carried out by the radical polymerization by light, heat, or the radiation.

[Claim 8] Said organic solvent is an optoelectric transducer according to claim 4 characterized by being at least one or more kinds of solvents chosen from the group which consists of a nitril compound, a carbonate compound, and a nitrogen content heterocyclic compound.

[Claim 9] Said oxidation reduction system constituent is an optoelectric transducer according to claim 5 characterized by consisting of an iodide

compound-iodide.

[Claim 10] The optoelectric transducer according to claim 1 characterized by carrying out a polymerization since impregnation of said mixed solution is carried out to a porous body.

[Claim 11] Said porous body is an optoelectric transducer according to claim 10 characterized by consisting of raw materials which have the porosity of 30% - 80% of within the limits.

[Claim 12] The optoelectric transducer according to claim 10 characterized by being within the limits whose thickness of said porosity is 1 micrometer - 1mm.

[Claim 13] The optoelectric transducer according to claim 10 or 11 characterized by said porosity consisting of a barrier filter, a separator, or a nonwoven fabric.

[Claim 14] Said barrier filter is an optoelectric transducer according to claim 13 characterized by being formed with the raw material chosen from the group which consists of a glass fiber, polyolefines, and polyester.

[Claim 15] Said separator or nonwoven fabric is an optoelectric transducer according to claim 13 characterized by being formed with polyolefines, polyester, polyamides, the poly FERIREN sulfide, vinyon (copolymerization object of a vinyl chloride and vinyl acetate), polyimide, and at least one kind of raw material chosen from the group which consists of Vinyon (acetalization polyvinyl alcohol).

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a gel polymer electrolyte. Furthermore, this invention relates to the optoelectric transducer which used the gel polymer electrolyte at a detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] The solar battery is greatly expected as a clean energy source, and the pn junction mold solar battery etc. is already put in practical use. On the other hand, although the photogalvanic cell which takes out electrical energy using the chemical reaction of an optical-pumping condition was developed by many researchers, when saying about utilization, it was already in Haruka at the high pn junction mold solar battery of a track record.

[0003] The type which used the oxidation reduction reaction which consists of a sensitizer and an electron acceptor in the conventional photogalvanic cell is known. For example, there is a system which combined thionine dye and iron (II) ion. Moreover, the photogalvanic cell using the photocharge separation of a

metal or its oxide has also been known since discovery of the Honda-Fujishima effectiveness.

[0004] When a semi-conductor contacts a metal, the Schottky barrier is made with the relation of the work function of a metal and a semi-conductor, but same junction can be performed also when the semi-conductor and the solution have touched. For example, when oxidation reduction systems, such as $\text{Br}^- / \text{Br}_2$, $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, I^- / I_2 , and hydroquinone/quinone, are included in the solution, if a n-type semiconductor is soaked in a solution, the electron near the front face of a semi-conductor will move to the oxidizer in a solution, and will reach equilibrium. Consequently, near the front face of a semi-conductor is just charged, and an electric potential gradient produces it. In connection with this, inclination arises also in the conduction band and valence band of a semi-conductor.

[0005] If light is irradiated on the front face of the semiconductor electrode soaked in the oxidation reduction solution, light with the energy more than the band gap of a semi-conductor is absorbed, and near a front face, an electron will be generated to a conduction band and it will generate an electron hole to a valence band. The electron excited by the conduction band is transmitted to the interior of a semi-conductor according to the electric potential gradient which exists near the front face of the semi-conductor mentioned above, and, on the

other hand, the electron hole generated by the valence band takes an electron from the reductant in a oxidation reduction solution.

[0006] If a metal electrode is dipped in a oxidation reduction solution and a circuit is made between a metal electrode and a semi-conductor, the reductant from which the electron was taken in the electron hole will diffuse the inside of a solution, will receive an electron from a metal electrode, and will be returned again. This cycle is repeatable, a semiconductor electrode can be committed as a negative electrode, a metal electrode can be committed as a positive electrode, respectively, and power can be supplied to the exterior. Therefore, photoelectromotive force becomes the difference of the oxidation reduction level of a oxidation reduction solution, and the Fermi level in a semi-conductor.

[0007] In order to enlarge photoelectromotive force, it is being able to make a big difference, namely, using the large semi-conductor of a band gap between using the strong oxidation reduction solution of oxidizing power low [** oxidation reduction level], ** oxidation reduction level, and the Fermi level in a semi-conductor.

[0008] However, if the oxidizing power of a oxidation reduction solution is too large not much, an oxide film is formed in the own front face of a semi-conductor, and a photocurrent is stopped in the inside of a short time. Moreover, it is too large for absorbing efficiently the sunlight which has a strong peak near 2.5eV

although the semi-conductor of 3.0eV ** is used for the band gap since there is a problem which is easy to dissolve into a solution according to the current on which, as for a semi-conductor 3.0eV or less, a band gap generally flows about a band gap in the case of photo electric translation. Therefore, since the visible range which occupies most sunlight cannot be absorbed at all but only an ultraviolet region can be absorbed, photoelectric conversion efficiency becomes very low.

[0009] As mentioned above, although effectiveness will improve if the small semi-conductor of a band gap is used in case a wet solar battery tends to perform photo electric translation, the dissolution of an electrode tends to take place and a life falls. Conversely, with a semi-conductor with a large band gap, although a life increases, only the light of short wavelength is absorbed, but effectiveness is low. Then, the attempt which a band gap tends to absorb to the light of long wavelength with coloring matter taking advantage of the stability of a large semi-conductor was performed. This is called coloring matter sensitization solar battery. That is, the coloring matter which absorbs light on the surface of a semiconductor electrode tends to be made to stick to a coloring matter sensitization solar battery, and it tends to absorb the light of long wavelength with coloring matter from the band gap of a semiconductor electrode.

[0010] A coloring matter sensitization solar battery is related with photosynthesis,

and is caught in many cases. Although chlorophyll was considered like photosynthesis as coloring matter at the beginning, it was what unlike the natural chlorophyll exchanged for continuously new chlorophyll there is a problem in respect of stability, and does not fill the photoelectric conversion efficiency as a solar battery with the coloring matter used for a solar battery to 0.5%, either. It is dramatically difficult to simulate the process of photosynthesis of a nature as it is, and to constitute a solar battery.

[0011] Thus, although a coloring matter sensitization solar battery obtains a hint from photosynthesis and it is said that it would absorb the light of long wavelength, since the electronic conduction device became complicated actually, buildup of loss became a problem on the contrary. If the layer which absorbs light is thickened, absorption efficiency can be raised in a solid solar battery. However, about a coloring matter sensitization solar battery, only the monomolecular layer on a front face can pour an electron into a semiconductor electrode. Therefore, in order to lose the useless absorption of light, as for the coloring matter on a semi-conductor front face, considering as a monomolecular layer is desirable.

[0012] And in order to pour in the electron in the excited coloring matter into a semi-conductor efficiently, it is desirable to have combined with the semi-conductor front face and the chemistry target. For example, in order to

combine with a semi-conductor front face and a chemistry target about titanium oxide, it is important that a carboxyl group is in coloring matter etc.

[0013] Fujihira's and others group did the important improvement about this point.

They have reported to Journal Nature that the photocurrent became 10 or more times of the conventional adsorption process in 1977, when the carboxyl group of rhodamine B carries out an ester bond to the hydroxyl group of SnO₂ front face. This is made because the pi orbital in which the electron with which the direction of an ester bond absorbed luminous energy within coloring matter exists is nearer than the conventional amide association on the surface of a semi-conductor.

[0014] However, the electron which is in a conduction band even if it is able to pour an electron into a semi-conductor effectively has possibility of recombining with the ground level of coloring matter, possibility of recombining with the oxidation reduction matter, etc. Since there was such a trouble, there was photoelectric conversion efficiency in spite of the above-mentioned improvement about electron injection until now [low].

[0015] As mentioned above, it is that only the sensitizing dye supported with the monolayer by the semi-conductor front face can pour in an electron to a semi-conductor as a big trouble of the conventional coloring matter sensitization solar battery. That is, the single crystal and polycrystal semi-conductor which

were used well [until now] to a semiconductor electrode have a smooth front face, the effective area with which it does not have pore in the interior but sensitizing dye is supported is equal to an electrode surface product, and there are few amounts of support of sensitizing dye.

[0016] Therefore, when such an electrode is used, the sensitizing dye of the monomolecular layer supported by the electrode can be absorbed 1% or less of incident light also on the maximum absorption wavelength, but the utilization effectiveness of light gets very bad. Although the attempt which makes sensitizing dye a multilayer is also proposed in order to heighten the light-harvesting force, sufficient effectiveness is not acquired generally.

[0017] GURETTSUERU etc. porosity-ized the titanium oxide electrode, made sensitizing dye support as a means to solve such a problem, and increased internal area remarkably (for example, JP,2664196,B). This titanium oxide porous membrane is produced with a sol-gel method, membranous porosity is about about 50%, and the nano porosity structure of having very high specific surface area is formed. For example, in 8-micrometer thickness, a roughness factor (real area inside the porosity over substrate area comparatively) amounts also to about 720. When this front face is calculated geometrically, the concentration of sensitizing dye will reach 1.2×10^{-7} mol/cm², and about 98% of incident light will be absorbed very much on the maximum absorption

wavelength.

[0018] The new coloring matter sensitization solar battery called this GURETTSUERU cel is the description that the point which absorbed efficiently buildup of the fast amount of support of the sensitizing dye by porosity-izing of above-mentioned titanium oxide and sunlight, and sensitizing dye with it developed is big. [the remarkable electronic grouting velocity to a semi-conductor and] [quick]

[0019] GURETTSUERU and others developed the bis(bipyridyl) (II) Ru complex for the coloring matter sensitization solar battery. The Ru complex has the structure of the general formula $\text{cis--X}_2 \text{ screw (2, the 2'-bipyridyl -4, 4'-dicarboxy rate) (II) Ru}$. X is Cl-, CN-, and SCN-. Fluorescence, light absorption, and electrochemical and research systematic about photooxidation reduction-behavior were done about these. among these -- cis--(diisocyanate)- having the engine performance which boiled markedly Screw (2, the 2'-bipyridyl -4, 4'-dicarboxy rate) (II) Ru as a sunlight absorbent and a coloring matter sensitizer, and was excellent was shown.

[0020] Light absorption of this coloring matter sensitizer is charge transfer transition to a ligand from a metal. Moreover, the carboxyl group of a ligand is directly configurated to surface Ti ion, and forms close electronic contact between a coloring matter sensitizer and titanium oxide. It is supposed that

re-capture of the electron poured in to the conduction band of the titanium oxide by the coloring matter sensitizer to which the electron injection from a coloring matter sensitizer to the conduction band of titanium oxide happened at the very quick rate of one or less picosecond, and that hard flow oxidized by this electronic contact is happened to the order of a microsecond. This speed difference produces the directivity of an optical-pumping electron, and charge separation is the reason performed at very high effectiveness. And it is the difference from the pn junction solar battery which performs charge separation according to the electric potential gradient of a pn junction side, and this is prodigal and is the essential description of a TSUERU cel.

[0021] The configuration of a GURETTSUERU cel is the cel of the sandwiches mold which enclosed the electrolytic solution containing a redox couple between two conductive glass substrates which coated the transparence electric conduction film of the tin oxide which carried out the fluorine dope. One side of a glass substrate carries out the laminating of the porous membrane which consists of titanium oxide ultrafine particles of colloid on the transparence electric conduction film, makes sensitizing dye adsorb further and is taken as a working electrode. Another side coats a small amount of platinum on the transparence electric conduction film, and makes it a counter electrode. A spacer is inserted between two glass substrates and an electrolytic solution is

poured into very few clearances between in the meantime using capillarity. The mixed solvent of ethylene carbonate and an acetonitrile is used for an electrolytic solution, and it is what made the solute iodation tetra--n-propyl ammonium and iodine, and contains the redox couple of I^-/I_3^- . The platinum by which coating was carried out to the counter electrode has the catalysis which carries out cathodic reduction of I_3^- of this redox couple to I^- .

[0022] The principle of operation of a GURETTSUERU cel is not different from the wet solar battery which used the conventional semi-conductor fundamentally. However, in every part of a porous electrode like a GURETTSUERU cel, the photocharge separation response of homogeneity and being carried out efficiently is mainly because an electrolyte layer is a liquid. That is, it is because a solution diffuses in porosity in homogeneity only by dipping a coloring matter support porous electrode in a solution and an ideal electrochemical interface can be formed.

[0023] however, this electrolyte layer of a solution layer is actual preferably from a viewpoint of the stability of a solar battery -- in many cases, even if it produces a cell, the liquid spill of an electrolytic solution precedes with degradation of other cell components, and happens, and reducing the engine performance of a solar battery is known. Therefore, for utilization of a GURETTSUERU cel, as the electrolyte was mentioned as an example, an examination detailed about each

element which constitutes a GURETTSUERU cel must be added.

[0024] The coloring matter sensitization solar battery with photoelectric conversion efficiency higher than the conventional wet solar battery which made sensitizing dye stick to the porous membrane of the oxide semiconductor which does not carry out the optical dissolution as an optoelectric transducer using the photoelectrochemical reaction of an oxide semiconductor is known (for example, refer to JP,1-220380,A). However, there is no cure to decline in the photoelectric conversion efficiency from which the liquid spill of the electrolytic solution, volatilization of the electrolytic solution by the heat accompanying an optical exposure, etc. become a cause by the approach given [above-mentioned] in an official report.

[0025] Then, an ion conductor (for example, refer to JP,7-288142,A), a conductive polymer (for example, K.Murakoshi et al., Chem.Lett., p.471, 1997 reference), etc. which have an oxidation reduction system are used as an alternative of the electrolytic solution, and some attempts which solve the above-mentioned problem are known. However, by these approaches, since an electrolyte is a solid-state, as a result of the electrode of an optoelectric transducer and the interfacial resistance between electrolytes going up, internal resistance increased and there was a problem on which photoelectric conversion efficiency decreases rather than the case where the electrolytic

solution is used.

[0026] Moreover, the optoelectric transducer using a low-molecular gelling agent (for example, refer to JP,11-185836,A) and the optoelectric transducer using the crosslinked polymer (for example, refer to JP,11-126917,A) which has a specific radical are proposed. however, a low-molecular gelling agent from gelation capacity declining at an elevated temperature Since the crosslinked polymer which it is easy to produce the liquid spill of the electrolytic solution in an elevated temperature, and has a specific radical contains the monomer of two or more functionality required for bridge formation of a macromolecule only 50 or less % of the weight, If little, bridge formation is weak in the electrolytic solution, and in order to make the content in the inside of the electrolytic solution of a crosslinked polymer increase to improvement in on the strength of a crosslinked polymer, possibility of the electrolytic solution decreasing as a result and causing decline in the conversion efficiency of an optoelectric transducer is high.

[0027]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the object of this invention is offering the optoelectric-transducer component using the new gel electrolyte with which the photoelectric transfer characteristic's does not fall by gelation of the electrolytic solution while preventing a liquid spill by gelation of the electrolytic solution.

[0028]

[Means for Solving the Problem] In the optoelectric transducer which has the electrolyte layer by which said technical problem has been arranged at least between the electrode with which the semi-conductor layer was put on one field, the counter-electrode which stands face to face against said semi-conductor layer of this electrode, and said semi-conductor layer and counter-electrode of this electrode It is solved by forming from the gel electrolyte generated by carrying out the polymerization of the mixed solution which consists said electrolyte layer of the cross-linking matter which contains the vinyl monomer of two or more functionality 51% of the weight or more, a solvent, and an oxidation reduction system constituent at least.

[0029]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, an example of the optoelectric transducer of this invention is explained concretely, referring to a drawing. Drawing 1 is the outline sectional view of an example of the optoelectric transducer of this invention. The optoelectric transducer 1 of this invention has the transparent electrode 3 formed in one front face of the transparence substrate 2 as illustrated. The semi-conductor layer 6 which supported coloring matter is formed in one front face of this transparent electrode 3. Furthermore, face to face is stood against this semi-conductor layer 6, and a counter-electrode

4 exists. The counter-electrode 4 is formed in one front face of another transference substrate 7. The electrolyte layer 5 exists between the semi-conductor layers 6 and counter-electrodes 4 which supported coloring matter.

[0030] This electrolyte layer 5 is formed from the gel electrolyte generated by carrying out the polymerization of the mixed solution which consists of the cross-linking matter which contains the vinyl monomer of two or more functionality 51% of the weight or more, a solvent, and an oxidation reduction system constituent at least.

[0031] By making coloring matter support, the semi-conductor layer 6 of this invention can obtain an optoelectric transducer with high photoelectric conversion efficiency. All can be used if it is coloring matter of daily use by the conventional coloring matter sensitization nature optoelectric transducer as coloring matter used in order to make the semi-conductor layer 6 of this invention support. Such coloring matter is well-known to this contractor. As for such coloring matter, a transition metal complex the ruthenium-cis--JIAKUA-bipyridyl complex of for example, $\text{RuL}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ type or ruthenium-tris (RuL_3), a ruthenium-screw (RuL_2), male NIUMU-tris (OsL_3), and male NIUMU-bis(OsL_2) type or a zinc-tetrapod (4-carboxyphenyl) porphyrin, an iron-hexa cyanide complex, a phthalocyanine, etc. are mentioned. As organic

coloring matter, 9-phenyl xanthene dye, coumarin system coloring matter, an acridine dye, triphenylmethane dye, tetraphenylmethane system coloring matter, quinone system coloring matter, azo dye, indigo system coloring matter, cyanine dye, merocyanine system coloring matter, a xanthene dye, etc. are mentioned. Also in this, a ruthenium-bis(RuL₂) derivative is desirable.

[0032] As an amount of support of the sensitizing dye to the semi-conductor layer 6, $0.1 - 9.0 \times 10^{-7}$ mol/cm² is [that what is necessary is just to be in the range of $10^{-8} - 10^{-6}$ mol/cm²] especially desirable.

[0033] As an ingredient which forms the semi-conductor layer 6, Cd, Zn, In, Pb, Mo, The oxide of W, Sb, Bi, Cu, Hg, Ti, Ag, Mn, Fe, V, Sn, Zr, Sr, Ga, Si, and Cr, perovskite like SrTiO₃ and CaTiO₃, Or the sulfide of CdS, ZnS, In₂S₃, PbS, Mo₂S, WS₂, Sb₂S₃, Bi₂S₃, ZnCdS₂, and Cu₂S, The metal chalcogenide of CdSe, In₂Se₃, WSe₂ and HgS, PbSe, and CdTe, other GaAs(es), Si and Se, Cd₂P₃, Zn₂P₃, InP, AgBr, and PbI₂, HgI₂ and BiI₃ are desirable. Or the complex 2 which is chosen from said semi-conductor and which contains more than a kind at least, for example, CdS/TiO, CdS/AgI, Ag₂ S/AgI, CdS/ZnO, CdS/HgS, CdS/PbS, ZnO/ZnS, ZnO/ZnSe, CdS/HgS, CdS_x/CdSe 1-x, CdS_x/Te 1-x, CdS_{ex}/Te 1-x, ZnS/CdSe, ZnSe/CdSe, CdS/ZnS, TiO₂/Cd₃P₂, CdS/CdSeCdyZn_{1-y}S, and CdS/HgS/CdS are desirable. Especially, a support reaction with the aforementioned sensitizing dye advances more promptly by

using an oxide for a semi-conductor layer.

[0034] The thickness of the semi-conductor layer 6 should just be the thickness of the range of 0.1-100 micrometers. When the thickness of the semi-conductor layer 6 is less than 0.1 micrometers, sufficient photo-electric-translation effectiveness may not be acquired. On the other hand, since the inconvenience of the permeability over the light and a near infrared getting worse remarkably arises when thickness is 100-micrometer **, it is not desirable.

[0035] The near electrode 3 on which the semi-conductor layer 6 is put points out the transparent electrode on the transparence substrate which consists of the metal itself, glass, or plastics. As a desirable electrode, a metal, carbon (for example, platinum, gold, silver, copper, aluminum, a rhodium, an indium, etc.), or metallic oxides (tin oxide which doped the indium-tin multiple oxide and the fluorine) are mentioned.

[0036] The near electrode 3 on which the semi-conductor layer 6 is put is so good that surface electrical resistance is low. the range of desirable surface electrical resistance -- ** -- if it carries out, it is below 50ohms / **, and they are below 30ohms / ** more preferably. Although there is especially no limit in a minimum, they are usually 0.1ohm/**.

[0037] The near electrode 3 on which the semi-conductor layer 6 is put is so good that permeability is high. As desirable permeability, it is 50% or more, and

is 80% more preferably. The thickness of the transparent electrode at this time has desirable 0.1-10 micrometers. When using a transparent electrode, as for light, it is desirable to carry out incidence from the near electrode on which a semi-conductor layer is put.

[0038] The counter-electrode 4 is synonymous with the near electrode 3 on which it works as a positive electrode of an optoelectric transducer, and the above-mentioned semi-conductor layer 6 is usually put.

[0039] In order for light to reach the semi-conductor layer 6, at least one side of the near electrode 3 and near counter-electrode 4 on which the above-mentioned semi-conductor layer 6 is put must be substantially transparent. In the optoelectric transducer 1 of this invention, the near electrode 3 on which the above-mentioned semi-conductor layer 6 is put is transparent, and it is desirable to carry out incidence from the near electrode with which sunlight is put on the semi-conductor layer 6. In this case, the glass which vapor-deposited carbon, a metal, or conductive oxide as a counter-electrode 4 of an optoelectric transducer 1, or plastics is desirable, and especially the thing that vapor-deposited carbon or platinum is desirable.

[0040] All can be used without being limited as cross-linking matter for generating the gel electrolyte of this invention, especially if the vinyl monomer of two or more functionality is contained 51% of the weight or more. Especially the

cross-linking matter that contains the vinyl monomer of four or more functionality 51% of the weight or more becomes it is little and possible [forming a gel electrolyte], and can expect improvement in the photoelectric-conversion-efficiency property of an optoelectric transducer. As 49 or less % of the weight of remaining components, the 1 functionality vinyl monomer of non-cross-linking can also be used. Needless to say, other cross-linking or non-cross-linking matter can also be used as a residual component. The upper limit of the content of the vinyl monomer of two or more functionality is 100 % of the weight. That is, the cross-linking matter which consists of a vinyl monomer of two or more functionality altogether can also be used.

[0041] As a vinyl monomer, no special definition is received at the exposure of heat treatment, ultraviolet rays, or an electron ray that what is necessary is just the monomer in which a polymerization is possible, and a prepolymer. The example of the vinyl monomer in which thermal polymerization, photopolymerization, or radiation polymerization is possible is shown below.

[0042] As a 1 functionality vinyl monomer, first, for example, a methyl acrylate, An ethyl acrylate, acrylic-acid isopropyl, acrylic-acid-n-propyl, Acrylic-acid-n-butyl, acrylic-acid-t-butyl, acrylic-acid benzyl, A methyl methacrylate, ethyl methacrylate, methacrylic-acid isopropyl,

Methacrylic-acid-n-propyl, n-butyl methacrylate, methacrylic-acid isobutyl,
 T-butyl methacrylate, tridecyl methacrylate, methacrylic-acid benzyl,
 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Acrylic-acid octyl,
 methacrylic-acid octyl, acrylic-acid lauryl, Methacrylic-acid lauryl, acrylic-acid
 cetyl, methacrylic-acid cetyl, acrylic-acid stearyl, **** (meta) acrylic ester, such
 as stearyl methacrylate, acrylic-acid behenyl, and behenyl methacrylate; Styrene,
 Alpha methyl styrene, o-methyl styrene, m-methyl styrene, p-methyl styrene, ****
 styrene system monomer [, such as p-tert-butyl styrene,]; -- **** itaconic-acid
 ester [, such as itaconic-acid benzyl,]; -- **** maleates [, such as maleic-acid
 dimethyl,]; -- **** boletic acid ester [, such as boletic acid dimethyl,]; --
 acrylonitrile and a methacrylonitrile -- Vinyl acetate; Acrylic-acid 2-hydroxyethyl,
 methacrylic-acid 2-hydroxyethyl, The hydroxyl-group content monomer like
 acrylic-acid hydroxypropyl and methacrylic-acid hydroxypropyl; Ethyl acrylic-acid
 aminoethyl, Acrylic-acid aminopropyl, a methacrylic-acid amide,
 methacrylic-acid aminoethyl, **** amino-group content monomers, such as
 methacrylic-acid aminopropyl, acrylic-acid dimethylaminoethyl, and
 dimethylaminoethyl methacrylate; alpha olefin like ethylene, An acrylic acid, a
 methacrylic acid, a crotonic acid, ethacrylic acid, a propyl acrylic acid, An
 isopropyl acrylic acid, an itaconic acid, boletic acid, AKURO yloxy ethyl phthalate,
 Carboxylic-acid content monomers, such as bitter taste roil oxy-succinate,

acrylic-acid 2-sulfonic-acid ethyl, The monomer which has **** phosphonic acid radicals, such as a monomer which has **** sulfonic groups, such as methacrylic-acid 2-sulfonic-acid ethyl and a butyl acrylamide sulfonic acid, methacrylic-acid 2-phosphonic acid ethyl, and acrylic-acid 2-phosphonic acid ethyl, is mentioned.

[0043] As a 2 organic-functions cross-linking vinyl monomer, 2 organic-functions acrylate, such as for example, 1,3-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, diethylene glycol diacrylate, polyethylene-glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, and ethoxylation bisphenol A diacrylate, and the above-mentioned acrylate, the same 2 organic-functions methacrylate, etc. are mentioned.

[0044] Moreover, 3 organic-functions acrylate, such as for example, a tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate thoria chestnut rate, trimethylolpropane triacrylate, ethoxylation trimethylolpropane triacrylate, and a propoxy-ized glyceryl thoria chestnut rate, and the above-mentioned acrylate, the same 3 organic-functions methacrylate, etc. are mentioned as a 3 organic-functions cross-linking vinyl monomer.

[0045] In this invention, the acrylate of four or more organic functions, such as for example, pentaerythritol ethoxy tetraacrylate, dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate, the above-mentioned acrylate,

the same 4 organic-functions methacrylate, etc. are mentioned as an effective cross-linking vinyl monomer of four or more organic functions.

[0046] Moreover, two or more organic functions of prepolymers of for example, urethane acrylate, epoxy acrylate, and polyester acrylate etc. are mentioned as a prepolymer which it has four or more organic functions preferably. These prepolymers can be replaced with and used for the aforementioned vinyl monomer.

[0047] Furthermore, for example, benzoyls, benzoyl alkyl ether, benzophenones, benzoyl phenyl phosphine oxide, acetophenones, thioxan tons, and anthraquinone can be used as a polymerization initiator (bridge formation initiator) of a vinyl monomer if needed. The polymerization initiator which dissolves in a monomer especially is desirable.

[0048] As for the loadings of 51% of the weight or more of the cross-linking matter, it is desirable that said vinyl monomer content of two or more functionality to the mixed solution for generating the gel electrolyte of this invention is 3 % of the weight - 30% of the weight of within the limits. The reinforcement of gel becomes weak and the loadings of the cross-linking matter lifting-come to be easy of a liquid spill at less than 3 % of the weight. On the other hand, when the loadings of the cross-linking matter are 30-% of the weight **, the amount of solvents and the amount of oxidation reduction system

compounds in a gel electrolyte decrease, and the photoelectric conversion efficiency of an optoelectric transducer falls. The much more desirable loadings range of the cross-linking matter is 4 % of the weight - 20 % of the weight, and 4 % of the weight - 10% of the weight of its within the limits is the most desirable.

[0049] As an oxidation reduction system constituent in this invention, the oxidation reduction system constituent of a couple which consists of an oxidant and a reductant can be used suitably. The oxidation reduction system constituent in which an oxidant and a reductant have the same charge is desirable. The oxidation reduction system constituent in this description means the matter of the couple which exists in the form of an oxidant and a reductant reversibly in an oxidation reduction reaction. The oxidation reduction system constituent itself [such] is well-known to this contractor. The oxidation reduction system constituent which can be used by this invention. For example, chlorine compound-chlorine, Iodine compound-iodine, a bromine compound-bromine, thallium ion (III)-thallium ion (I), Mercury ion (II)-mercury (ion I) ruthenium ion (III)-ruthenium ion (II), Copper-ion (II)-copper-ion (I) iron ion (III)-iron ion (II), Vanadium ion (III) / - vanadium ion (II) manganic acid ion-permanganic acid ion, ferricyanide-ferrocyanide, a quinone-hydroquinone, a fumaric-acid-succinic acid, etc. are mentioned. Needless to say, other oxidation reduction system constituents can also be used.

[0050] Especially as an oxidation reduction system constituent, iodine compound-iodine is desirable. For example, especially as an iodine compound, iodation G MIAZORIUMU compounds, such as iodation quaternary-ammonium-salt compounds, such as metal iodides, such as a lithium iodide and potassium iodide, tetra-alkylammonium iodide, and pyridinium iodide, and iodation dimethyl propyl imidazolium, are desirable.

[0051] As for the content of the oxidation reduction system constituent of the mixed solution for generating the gel electrolyte of this invention, it is desirable that it is 0.5 % of the weight - 5% of the weight of within the limits. When the content of an oxidation reduction system constituent is less than 0.5 % of the weight, sufficient photoelectric conversion efficiency cannot be acquired. On the other hand, when the content of an oxidation reduction system constituent is 5-% of the weight **, in order to absorb the light by which the oxidation reduction system constituent was irradiated, since photoelectric conversion efficiency falls, or the side reaction which the electron poured into the semi-conductor moves to an oxidant occurs from coloring matter and problems, such as decline in photoelectric conversion efficiency, arise, it is not desirable. The much more desirable content range of an oxidation reduction system constituent is 1 % of the weight - 4 % of the weight, and 2 % of the weight - 3% of the weight of its within the limits is especially the most desirable.

[0052] The solvent used with the mixed solution for generating the gel electrolyte of this invention has the desirable compound which dissolved the oxidation reduction system constituent and was excellent in ion conductivity. Although both an aqueous solvent and an organic solvent can be used as a solvent, since an oxidation reduction system constituent is stabilized more, an organic solvent is desirable. For example, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, methylethyl carbonate, Carbonate compounds, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, Ester compounds, such as methyl acetate, methyl propionate, and a gamma butyrolactone, Diethylether, 1, 2-dimethoxyethane, 1, 3-dioxo silane, Ether compounds, such as a tetrahydrofuran and a 2-MECHIRU tetra-hydrofuran, Heterocyclic compounds, such as 3-methyl-2-OKISAZOJIRINON and 2-methyl pyrrolidone, Aprotic polar compounds, such as nitrile compounds, such as an acetonitrile, a methoxy acetonitrile, and propionitrile, sulfolane, JIJIME chill sulfoxide, and dimethyl formamide, etc. are mentioned. These can also be used independently, respectively, and can also mix and use two or more kinds together.

[0053] Especially as an organic solvent, nitrile compounds, such as heterocyclic compounds, such as carbonate compounds, such as ethylene carbonate and propylene carbonate, 3-methyl-2-OKISAZOJIRINON, and 2-methyl pyrrolidone, an acetonitrile, a methoxy acetonitrile, and propionitrile, are desirable.

[0054] As for the content of the solvent in the mixed solution for generating the gel electrolyte of this invention, it is desirable that it is 65 % of the weight - 96.5% of the weight of within the limits. When the content of a solvent is less than 65 % of the weight, an oxidation reduction system constituent cannot be dissolved thoroughly and sufficient ion conductivity cannot be obtained, either. On the other hand, since the problem of not becoming gel arises when the content of a solvent is 96.5-% of the weight **, it is not desirable. The much more desirable content range of a solvent is 75 % of the weight - 95 % of the weight, and 80 % of the weight - 90% of the weight of its within the limits is especially the most desirable.

[0055] The electrolyte layer 5 in the optoelectric transducer of this invention For example, the cross-linking matter which contains the vinyl monomer of two or more functionality 51% of the weight or more (a polymerization initiator is blended if needed), A mixed solution is prepared from a solvent and an oxidation reduction system constituent. This mixed solution It arranges by the approach of arbitration, such as the applying method and dip coating, on the coloring matter support semi-conductor layer 6, and is formed by making a gel electrolyte generate by carrying out the radical polymerization of said cross-linking matter with proper means, such as heat, light, or a radiation, after that.

[0056] In an oxidation reduction system constituent, reduction compounds, such

as iodine, may work as polymerization inhibitor of a radical polymerization, and may check a polymerization. For this reason, when using reduction compounds, such as iodine, polymerization inhibition can be avoided after gel polymer electrolyte formation by the approach of arranging in the container sealed with reduction compounds, such as iodine, and diffusing a reduction compound in a gel polymer electrolyte, and the method of making a reduction compound adhere to a counter-electrode by spreading etc. As the radical polymerization approach, although heat, light, a radiation (for example, electron ray) exposure, etc. are mentioned, electron beam irradiation is more desirable.

[0057] Moreover, if prepare a mixed solution from the cross-linking matter (a polymerization initiator is blended if needed), a solvent, and an oxidation reduction system constituent, a porous body is made to carry out the radical polymerization of this solution after impregnation and it is made gel as an exception method, the firmer electrolyte layer 5 may be obtained, and it may be effective for liquid-spill prevention.

[0058] As structure of a porous body, what piled up fibrous material, a thing with the grid-like network structure, the thing which has a column-like opening in the direction of a normal over a porous body side are desirable. Therefore, as a porous body, a separator or a nonwoven fabric used for a barrier filter (membrane filter) or a primary cell, a rechargeable battery, etc. can be used

suitably, for example. When it has the opening especially penetrated in the direction of a normal to the porous body side, since there are few operations whose porous bodies itself check migration of a redox couple, high photoelectric conversion efficiency is acquired.

[0059] As construction material of the barrier filter used as a porous body, what consists of polyester, such as polyolefines, such as a glass fiber, polypropylene, and polyethylene, and polyethylene terephthalate, is desirable.

[0060] As construction material of the separator used as a porous body, or a nonwoven fabric, polyester, such as polyolefines, such as polypropylene and polyethylene, and polyethylene terephthalate, polyamides, the poly FERIREN sulfide, vinyon (copolymerization object of a vinyl chloride and vinyl acetate), polyimide, Vinyon (acetalization polyvinyl alcohol), etc. are desirable. The separator or nonwoven fabric of such construction material can also be used for two or more sorts of the separators or nonwoven fabrics of construction material, compound-izing, even if independent. Here, "the compound-ized nonwoven fabric" uses either melt spinning / extended blend roll nonwoven fabric or the two above-mentioned kinds of ingredients as the heart, after blending the two above-mentioned kinds of ingredients, and it is a nonwoven fabric of the sheath-core structured type which it comes to carry out thermal melting arrival about the bicomponent fiber (conjugate mold fiber) with which another side

comes to cover the perimeter. For example, the nonwoven fabric of the thermal melting arrival type which used high-melting polypropylene for the heart component, and used the polyethylene of a low-melt point point for the sheath component is known well.

[0061] The thickness of a porous body is prescribed by the spacing of the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4. However, generally the thickness of a porous body has 1 desirable mm or less. When the thickness of a porosity base material is 1 mm **, the travel of the redox couple in the electrolyte layer 5 becomes long, the transfer reaction of the electron through a redox couple becomes rate-limiting, and photoelectric conversion efficiency falls.

[0062] losing the space of the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4 loses electrolyte layer 5 part which the maintenance device by the porous body does not commit -- ***** -- that -- the very thing leads to liquid-spill prevention and the improvement in dependability. However, the erector setting and forcing two poles mutually strongly, in order to lose the space of the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4 may destroy mechanically the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4, and it may become the factor which reduces photoelectric conversion efficiency. Therefore, it is desirable to prepare spacing of at least 1 micrometers or more between the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4, and to prevent mechanical destruction of said

semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4. Therefore, it is desirable to be referred to as 1 micrometers or more as thickness of the porous body prepared between the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4.

[0063] The porous body used since the electrolyte layer 5 between the semi-conductor layer 6 of this invention and a counter-electrode 4 is constituted must be held so that the liquid spill of about [not barring migration of the redox couple of the electrolytic solution with which it fills up between the semi-conductor layer 6 and a counter-electrode 4], and these electrolytic solutions may not be carried out. Therefore, a porous body must not bar migration of the redox couple of the electrolytic solution required for formation of an optoelectric transducer, but must have sufficient porosity (porosity) required to hold the electrolytic solution moreover, so that a liquid spill may not be started.

[0064] For this reason, it is desirable to use the porosity raw material whose porosity (porosity) is 30% - 80% of within the limits as a porous body. When a porous body with porosity smaller than 30% is used, the effectiveness that a porous body bars migration of a redox couple becomes large, the transfer reaction of the electron through a redox couple becomes rate-limiting, and photoelectric conversion efficiency becomes low. On the other hand, when a porous body with larger porosity than 80% is used, an aperture becomes large, the electrolytic-solution maintenance capacity by capillary action declines, and

sufficient liquid-spill depressor effect is no longer acquired. It is much more desirable to use the porosity raw material whose porosity (porosity) is 35% - 65% of within the limits. It is most desirable to use the porosity raw material whose porosity (porosity) is 40% - 60% of within the limits.

[0065]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. However, this invention is not limited only to the following example.

[0066] The electrolytic solution made to dissolve iodation tetrapropylammonium 0.5 mol/l in the mixed solution of the volume ratio 8:2 of the preparation ethylene carbonate of the example 11. 6 organic-functions cross-linking monomer content electrolytic solution A and an acetonitrile was prepared, and 2 % of the weight was added [the dipentaerythritol hexaacrylate of six organic functions] for 2, 4, and 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide [RUSHIRIN TPO (trade name) and the BASF Japan, Ltd. make] as 10 % of the weight and a polymerization initiator to this electrolytic solution.

[0067] 2. On the glass with a transparent electrode (50mmx50mm) which applied the production titanium oxide of an optoelectric transducer, the electrode which did 1cm50microg support per two of a cis--JI (thio cyano)-N and N-bis(2, 2'-bipyridyl -4, 4'-dicarboxy rate) ruthenium (II) complex as sensitizing dye was produced. Moreover, the spatter of the platinum was carried out to glass with a

transparent electrode (50mmx50mm), and this was made into the counter-electrode. With these two electrodes, as the titanium oxide and platinum side faced each other, put in and inserted 50-micrometer spacer in thickness, and the monomer content electrolytic solution A prepared by said 1 was made to pour into inter-electrode by capillarity, and these electrode surfaces were made to carry out impregnation. Then, after having irradiated for 30 seconds the illuminance of 60mW/cm with the ultraviolet ray lamp of 2 (measured value by TOPCON UV checked UVR-T35), carrying out the polymerization of the monomer content electrolytic solution, producing a gel polymer electrolyte and putting to the bottom of an iodine ambient atmosphere for 1 hour, the perimeter was closed, the terminal was pulled out from each electrode, and the optoelectric transducer of this invention was produced.

[0068] 45mW /irradiated the xenon lamp light of 2 cm at the optoelectric transducer produced by said 2 (exposure area 12cm²), and the photocurrent-voltage characteristic was measured. Furthermore, the electrolyte maintenance trial which puts the pressure of 0.5kg/cm² on this optoelectric transducer for one week at a room temperature along the direction of a normal of an electrode surface at homogeneity at an electrode surface was performed.

[0069] The electrolytic solution made to dissolve iodation tetrapropylammonium 0.5mol/l. in the mixed solution of the volume ratio 8:2 of 21.example 1

functionality, two functionality and the preparation ethylene carbonate of the 6 functionality vinyl monomer content electrolytic solution B, and an acetonitrile is prepared. 2 % of the weight of methyl acrylate of six organic functions, 5 % of the weight of diethylene glycol diacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate to this electrolytic solution 3 % of the weight, 2 % of the weight was added for 2, 4, and 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide [RUSHIRIN TPO (trade name) and the BASF Japan, Ltd. make] as a polymerization initiator.

[0070] 2. Except having changed into the monomer content electrolytic solution B the monomer content electrolytic solution A used in the production example 1 of an optoelectric transducer, the optoelectric transducer was produced like the example 1 and measurement of the photocurrent-voltage characteristic and an electrolyte maintenance trial were performed.

[0071] On the glass with a transparent electrode (50mmx50mm) which applied the production titanium oxide of example 3 optoelectric transducer, the electrode which did 1cm50microg support per two of a cis--JI (thio cyano)-N and N-bis(2, 2'-bipyridyl -4, 4'-dicarboxy rate) ruthenium (II) complex as sensitizing dye was produced. Moreover, the spatter of the platinum was carried out to glass with a transparent electrode (50mmx50mm), and this was made into the counter-electrode. As the titanium oxide and platinum side faced each other, inserted the porous body (high-density-polyethylene resin, average

aperture:0.1micrometer, porosity: 60%) with a thickness of 25 micrometers, and the monomer content electrolytic solution A prepared in said example 1 was made to pour into inter-electrode by capillarity, and these electrode surfaces were made to carry out impregnation with these two electrodes. Then, after having irradiated for 30 seconds the illuminance of 60mW/cm with the ultraviolet ray lamp of 2 (measured value by TOPCON UV checked UVR-T35), carrying out the polymerization of the monomer content electrolytic solution, producing a gel polymer electrolyte and putting to the bottom of an iodine ambient atmosphere for 1 hour, the perimeter was closed, the terminal was pulled out from each electrode, and the optoelectric transducer of this invention was produced. The optoelectric transducer was produced like the example 1 and measurement of the photocurrent-voltage characteristic and an electrolyte maintenance trial were performed.

[0072] The optoelectric transducer was produced like the example 1 after preparing the electrolytic solution except a 6 organic-functions cross-linking monomer and a polymerization initiator by 1 of example of comparison 1 example 1, and measurement of the photocurrent-voltage characteristic and an electrolyte maintenance trial were performed.

[0073] The electrolytic solution made to dissolve iodation tetrapropylammonium 0.5mol/l. in the mixed solution of the volume ratio 8:2 of 21.example of

comparison 1 functionality, two functionality and the preparation ethylene carbonate of the 6 functionality vinyl monomer content electrolytic solution C, and an acetonitrile is prepared. 12 % of the weight of methyl acrylate of six organic functions, 4 % of the weight of diethylene glycol diacrylate, and dipentaerythritol hexaacrylate to this electrolytic solution 4 % of the weight, 2 % of the weight was added for 2, 4, and 6-trimethyl benzoyl diphenyl phosphine oxide [RUSHIRIN TPO (trade name) and the BASF Japan, Ltd. make] as a polymerization initiator.

[0074] 2. Except having changed into the monomer content electrolytic solution C the monomer content electrolytic solution A used in the production example 1 of an optoelectric transducer, the optoelectric transducer was produced like the example 1 and measurement of the photocurrent-voltage characteristic and an electrolyte maintenance trial were performed.

[0075] The result of the optoelectric-transducer property of each optoelectric transducer obtained in aforementioned examples 1-3 and examples 1-2 of a comparison and an electrolyte maintenance trial is summarized and shown in the following table 1.

[0076]

[A table 1]

Electrolyte	Open end	Short-circuit	current	Configuration	Photo electric
-------------	----------	---------------	---------	---------------	----------------

is compared with an example 3, if a porous body is used, I will regard the difference [the optoelectric transducer of an example 1, and] in what kind of effectiveness are obtained as it being necessary to illustrate.

[0078]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, by using a gel polymer electrolyte, the liquid spill of the electrolytic solution can be prevented and, moreover, the optoelectric-transducer component by which the photoelectric transfer characteristic was stabilized can be obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the outline sectional view of an example of the optoelectric transducer of this invention.

[Description of Notations]

1 Optoelectric Transducer

2 Transparence Substrate

3 Transparent Electrode

4 Counter-electrode

5 Electrolyte Layer

6 Semi-conductor Layer

7 Transparence Substrate

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-273938

(P2001-273938A)

(43) 公開日 平成13年10月5日 (2001.10.5)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 14/00		H 0 1 M 14/00	P 5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 1 L 31/04	Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2000-88188(P2000-88188)

(22) 出願日 平成12年3月28日 (2000.3.28)

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 西原 昭二

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72) 発明者 関口 隆史

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(74) 代理人 100079555

弁理士 梶山 信是 (外1名)

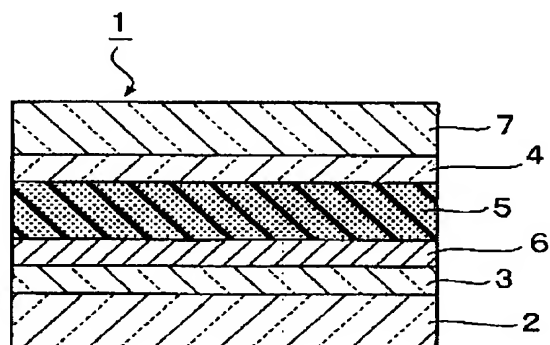
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 電解液のゲル化により漏液を防止すると共に、電解液のゲル化で光電変換特性が低下しない、新規なゲル電解質を用いた光電変換素子素子を提供する。

【解決手段】 少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層とを有する光電変換素子において、前記電解質層を、少なくとも、2官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有する架橋性物質と、溶媒と、酸化還元系構成物質とからなる混合溶液を重合させることにより生成されたゲル状電解質から形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層とを有する光電変換素子において、前記電解質層が、少なくとも、2官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有する架橋性物質と、溶媒と、酸化還元系構成物質とからなる混合溶液を重合させることにより生成されたゲル状電解質から形成されていることを特徴とする光電変換素子。

【請求項2】 前記架橋性物質は4官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有することを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項3】 前記混合溶液は重合開始剤を更に含有することを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項4】 前記溶媒は有機溶媒であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項5】 前記酸化還元系構成物質は、それぞれ同一の電荷を有する、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質であることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項6】 前記混合溶液は、前記架橋性物質を3重量%～30重量%、前記溶媒を65重量%～96.5重量%、及び前記酸化還元系構成物質を0.5重量%～5重量%含有することを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項7】 前記混合溶液は、光、熱又は放射線によるラジカル重合により重合されることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項8】 前記有機溶媒は、ニトリル化合物、カーボネート化合物、窒素含有複素環化合物からなる群から選択される少なくとも1種類以上の溶媒であることを特徴とする請求項4に記載の光電変換素子。

【請求項9】 前記酸化還元系構成物質は、ヨウ化物化合物—ヨウ化物からなることを特徴とする請求項5に記載の光電変換素子。

【請求項10】 前記混合溶液を多孔質体に含浸させてから重合させることを特徴とする請求項1に記載の光電変換素子。

【請求項11】 前記多孔質体は、30%～80%の範囲内のポロシティーを有する素材から構成されていることを特徴とする請求項10に記載の光電変換素子。

【請求項12】 前記多孔質の厚さが1 μ m～1mmの範囲内であることを特徴とする請求項10に記載の光電変換素子。

【請求項13】 前記多孔質が濾過フィルタ、セパレータ又は不織布からなることを特徴とする請求項10又は11に記載の光電変換素子。

【請求項14】 前記濾過フィルタは、ガラス繊維、ポリオレフィン類及びポリエステル類からなる群から選択

される素材により形成されていることを特徴とする請求項13に記載の光電変換素子。

【請求項15】 前記セパレータ又は不織布は、ポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリアミド類、ポリフェリレンスルフィド、ビニヨン（塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合体）、ポリイミド、ビニロン（アセタール化ポリビニルアルコール）からなる群から選択される少なくとも1種類の素材により形成されていることを特徴とする請求項13に記載の光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はゲル状ポリマー電解質に関する。更に詳細には、本発明はゲル状ポリマー電解質を用いた光電変換素子に関する。

【0002】

【従来の技術】 太陽電池はクリーンなエネルギー源として大きく期待されており、すでにpn接合型太陽電池などが実用化されている。一方、光励起状態の化学反応を利用して電気エネルギーを取り出す光化学電池は多くの研究者によって開発されているが、実用化に関して言えば、すでに実績の高いpn接合型太陽電池には遙かに及ばなかった。

【0003】 従来の光化学電池の中で、増感剤と電子受容体からなる酸化還元反応を利用したタイプが知られている。例えば、チオニン色素と鉄(II)イオンを組み合わせた系などがある。また、本多—藤嶋効果の発見以来、金属やその酸化物の光電荷分離を利用した光化学電池も知られている。

【0004】 半導体が金属と接触した場合、金属と半導体の仕事関数の関係によりショットキー接合ができるが、半導体と溶液が接している時も同様な接合ができる。例えば、溶液中に $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 、 I^-/I_2 、 Br^-/Br_2 、ハイドロキノン/キノンなどの酸化還元系が含まれている時、n型半導体を溶液に浸けると半導体の表面付近の電子が溶液中の酸化剤へ移動し平衡状態に達する。その結果、半導体の表面付近は正に帯電し電位勾配が生じる。これにともない半導体の伝導帯および価電子帯にも勾配が生じる。

【0005】 酸化還元溶液に浸けた半導体電極の表面に光を照射すると、半導体のバンドギャップ以上のエネルギーを持つ光が吸収され、表面付近で伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生成する。伝導帯に励起された電子は上述した半導体の表面付近に存在する電位勾配により半導体内部へ伝達され、一方、価電子帯に生成された正孔は酸化還元溶液中の還元体から電子を奪う。

【0006】 酸化還元溶液に金属電極を浸して金属電極と半導体間で回路を作ると、正孔に電子を奪われた還元体は溶液中を拡散して金属電極から電子を受け取り、再び還元される。このサイクルを繰り返し、半導体電極は

負極として、金属電極は正極としてそれぞれ働き、外部へ電力を供給することができる。したがって、光起電力は酸化還元溶液の酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との差になる。

【0007】光起電力を大きくするためには、①酸化還元準位の低い、すなわち酸化力の強い酸化還元溶液を用いること、②酸化還元準位と半導体中のフェルミ準位との間に大きな差を作り出せる、すなわちバンドギャップの大きい半導体を用いることである。

【0008】しかしながら、酸化還元溶液の酸化力があまり大きすぎると半導体自身の表面に酸化膜を形成し、光電流は短時間のうちにストップする。また、バンドギャップについては、一般にバンドギャップが3.0eV以下の半導体は光電変換の際に流れる電流により溶液中に溶解しやすい問題があることから、バンドギャップが3.0eV超の半導体が利用されているが、強度のピークが2.5eV付近にある太陽光を効率よく吸収するには大きすぎる。そのため、太陽光の大部分を占める可視域を全く吸収できず、紫外部しか吸収できないため、光電変換効率は極めて低くなる。

【0009】前記のように、湿式太陽電池で光電変換を行おうとする際、バンドギャップの小さい半導体を用いると効率は向上するが、電極の溶解が起こりやすく、寿命が低下する。逆にバンドギャップが広い半導体では、寿命は増大するが、短波長の光しか吸収せず効率が低い。そこで、バンドギャップが広い半導体の安定性を生かし、色素により長波長の光まで吸収しようとする試みが行われた。これを色素増感太陽電池という。すなわち、色素増感太陽電池は半導体電極の表面に光を吸収する色素を吸着させ半導体電極のバンドギャップより長波長の可視光を色素で吸収しようとするものである。

【0010】色素増感太陽電池は光合成と関連づけてとらえられることが多い。当初、色素としては光合成と同様にクロロフィルが考えられていたが、絶えず新しい葉緑素と交換される自然のクロロフィルと違い、太陽電池に用いる色素では安定性の面で問題があり、また、太陽電池としての光電変換効率も0.5%に満たないものであった。自然界の光合成の過程をそのまま模擬し、太陽電池を構成することは非常に困難である。

【0011】このように、色素増感太陽電池は、光合成からヒントを得て長波長の可視光を吸収しようというものであるが、実際には電子の伝導機構が複雑になったため、却って損失の増大が問題となった。固体の太陽電池では、光を吸収する層を厚くすれば吸収効率は上げることができる。しかしながら、色素増感太陽電池に関しては、半導体電極に電子を注入できるのは表面上の単分子層のみである。そのため無駄な光の吸収をなくすために、半導体表面上の色素は単分子層とすることが望ましい。

【0012】しかも励起された色素内の電子が効率的に

半導体内に注入されるためには、半導体表面と化学的に結合していることが好ましい。例えば、酸化チタンに関しては、半導体表面と化学的に結合するために、色素にカルボキシル基があることなどが重要である。

【0013】この点に関して、重要な改善をしたのはFujihiraらのグループである。彼らはローダミンBのカルボキシル基が SnO_2 表面の水酸基とエステル結合することにより、光電流が従来の吸着法の10倍以上になったことを1977年に雑誌Natureに報告している。これは従来のアミド結合よりエステル結合の方が色素内で光のエネルギーを吸収した電子の存在する n 軌道が半導体の表面に近いこととしている。

【0014】しかしながら、半導体に電子を有効に注入できたとしても伝導帯内にある電子は、色素の基底準位と再結合する可能性や、酸化還元物質と再結合する可能性などがある。このような問題点があったため、電子注入について上記の改善にも関わらず光電変換効率は低いままであった。

【0015】以上のように、従来の色素増感太陽電池の大きな問題点として、半導体表面に単層で担持された増感色素しか半導体へ電子を注入することができないことである。すなわち、これまで半導体電極によく用いられていた単結晶や多結晶半導体は、表面が平滑で内部に細孔を持たず、増感色素が担持される有効面積は電極面積に等しく、増感色素の担持量が少ない。

【0016】従って、このような電極を用いた場合、その電極に担持された単分子層の増感色素は最大吸収波長でも入射光の1%以下しか吸収できず、光の利用効率が極めて悪くなる。光捕集力を高めるために増感色素を多層にする試みも提案されているが、概して十分な効果が得られていない。

【0017】グレッツェル等は、このような問題を解決する手段として、酸化チタン電極を多孔質化し、増感色素を担持させ、内部面積を著しく増大させた（例えば、特許2664196号）。ゾル・ゲル法によりこの酸化チタン多孔質膜を作製し、膜のポロシティーは約50%ほどであり、非常に高い内部表面積を有するナノ多孔性構造が形成されている。たとえば、8 μm の膜厚ではラフネスファクター（基板面積に対する多孔質内部の実面積の割合）は約720にも達する。この表面を幾何学的に計算すると、増感色素の濃度は $1.2 \times 10^{-7} \text{mol/cm}^2$ に達し、実に、最大吸収波長で入射光の約98%が吸収されることになる。

【0018】このグレッツェル・セルとも呼ばれる新しい色素増感太陽電池は、上述の酸化チタンの多孔質化による増感色素の飛躍的な担持量の増大と、太陽光を効率よく吸収しかつ半導体への電子注入速度が著しく速い増感色素の開発した点が大きな特徴である。

【0019】グレッツェルらは、色素増感太陽電池のためにビス（ビビリジル）Ru(II)錯体を開発した。その

Ru錯体は一般式シス-X₂ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)Ru(II)の構造を持つ。XはCl-, CN-, SCN-である。これらについて蛍光、可視光吸収、電気化学的および光酸化還元的挙動について系統的な研究が行われた。これらのうち、シス-(ジイソシアネート)-ビス(2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート)Ru(II)は、太陽光吸収剤および色素増感剤として格段に優れた性能を持つことが示された。

【0020】この色素増感剤の可視光吸収は、金属から配位子への電荷移動遷移である。また、配位子のカルボキシル基は表面のTi⁴⁺イオンに直接配位して、色素増感剤と酸化チタンの間に密接な電子的接触を形成している。この電子的な接触により、色素増感剤から酸化チタンの伝導帯への電子注入が1ピコ秒以下の極めて速い速度で起こり、その逆方向の酸化された色素増感剤による酸化チタンの伝導帯へ注入された電子の再捕獲はマイクロ秒のオーダーで起こるとされている。この速度差が光励起電子の方向性を生み出し、電荷分離が極めて高い効率で行われる理由である。そして、これがpn接合面の電位勾配により電荷分離を行うpn接合太陽電池との違いであり、グレッツェル・セルの本質的な特徴である。

【0021】グレッツェル・セルの構成はフッ素ドーピングした酸化スズの透明導電膜をコーティングした導電ガラス基板2枚の間に、酸化還元対を含む電解質溶液を封入したサンドイッチ型のセルである。ガラス基板の一方は、透明導電膜上にコロイド状の酸化チタン超微粒子から構成される多孔質膜を積層し、さらに増感色素を吸着させて作用電極としたものである。他方は、透明導電膜上に少量の白金をコーティングして対極としたものである。2枚のガラス基板の間にスペーサを挟み、その間のごくわずかの隙間に毛細管現象を利用して電解質溶液を注入する。電解質溶液は、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶媒を使用し、ヨウ化テトラ-n-プロピルアンモニウムとヨウ素を溶質としたもので、I⁻/I³⁻の酸化還元対を含む。対極にコーティングされた白金はこの酸化還元対のI³⁻をI⁻に陰極還元する触媒作用がある。

【0022】グレッツェル・セルの動作原理は、基本的に従来の半導体を用いた湿式太陽電池と変わらない。ただし、グレッツェル・セルのような多孔質電極のどの部分においても光電荷分離応答が均一かつ効率に行われるのは、主に電解質層が液体であるためである。すなわち、色素担持多孔質電極を溶液に浸すだけで溶液が均一に多孔質内に拡散し、理想的な電気化学的界面を形成できるからである。

【0023】しかし、この電解質層が液層ということは、太陽電池の安定性という観点からは好ましくなく、実際多くの場合、電池を作製しても電解質溶液の液漏れが他の電池構成要素の劣化に先行して起こり、太陽電池

の性能を低下させてしまうことが知られている。従って、グレッツェル・セルの実用化のためには、電解質を一例に挙げたように、グレッツェル・セルを構成する各要素について詳細な検討を加えていかなければならない。

【0024】酸化物半導体の光電気化学反応を利用した光電変換素子として、光溶解しない酸化物半導体の多孔質膜に増感色素を吸着させた、従来の湿式太陽電池より光電変換効率の高い色素増感太陽電池が知られている(例えば、特開平1-220380号公報参照)。しかしながら、上記公報記載の方法では、電解液の液漏れや光照射に伴う熱による電解液の揮発などが原因となる光電変換効率の低下に対する対策がない。

【0025】そこで、電解液の代替として、酸化還元系を有するイオン伝導体(例えば、特開平7-288142号公報参照)や導電性高分子(例えば、K. Murakoshiら、Chem. Lett., p.471, 1997参照)などを使用し、上記の問題を解決する試みがいくつか知られている。しかしながら、これらの方法では、電解質が固体であるので、光電変換素子の電極と電解質間の界面抵抗が上昇する結果、内部抵抗が増加し、電解液を使用した場合よりも光電変換効率が減少する問題があった。

【0026】また、低分子ゲル化剤(例えば、特開平11-185836号公報参照)を用いた光電変換素子、特定の基を有する架橋高分子(例えば、特開平11-126917号公報参照)を用いた光電変換素子が提案されている。しかしながら、低分子ゲル化剤は高温でゲル化能力が低下することから、高温での電解液の液漏れが生じやすく、また特定の基を有する架橋高分子は高分子の架橋に必要な2官能性以上のモノマーを50重量%以下しか含有しないため、少量では電解液中で架橋が弱く、また架橋高分子の強度向上には架橋高分子の電解液中での含有量を増加させる必要があるため、その結果電解液が少なくなり光電変換素子の変換効率の低下を起こす可能性が高い。

【0027】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、電解液のゲル化により漏液を防止すると共に、電解液のゲル化で光電変換特性が低下しない、新規なゲル電解質を用いた光電変換素子素子を提供することである。

【0028】

【課題を解決するための手段】前記課題は、少なくとも、一方の面上に半導体層が被着された電極と、この電極の前記半導体層と対峙する対電極と、該電極の前記半導体層と対電極との間に配置された電解質層とを有する光電変換素子において、前記電解質層を、少なくとも、2官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有する架橋性物質と、溶媒と、酸化還元系構成物質とからなる混合溶液を重合させることにより生成されたゲル状電解質から形成することにより解決される。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照しながら本発明の光電変換素子の一例について具体的に説明する。図1は本発明の光電変換素子の一例の概要断面図である。図示されているように、本発明の光電変換素子1は、透明基板2の一方の表面に形成された透明電極3を有する。この透明電極3の一方の表面には色素を担持した半導体層6が形成されている。更に、この半導体層6に対峙して対電極4が存在する。対電極4は別の透明基板7の一方の表面に形成されている。色素を担持した半導体層6と対電極4との間には、電解質層5が存在する。

【0030】この電解質層5は、少なくとも、2官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有する架橋性物質と、溶媒と、酸化還元系構成物質とからなる混合溶液を重合させることにより生成されたゲル状電解質から形成されている。

【0031】本発明の半導体層6は色素を担持させることにより、光電変換効率の高い光電変換素子を得ることができる。本発明の半導体層6に担持させるために使用される色素としては、従来の色素増感性光電変換素子で常用の色素であれば全て使用できる。このような色素は当業者に公知である。このような色素は例えば、 $RuL_2(O)_2$ タイプのルテニウム-シス-ジアクア-ビビリジル錯体又はルテニウム-トリス(RuL_3)、ルテニウム-ビス(RuL_2)、オスニウム-トリス(OsL_3)、オスニウム-ビス(OsL_2)タイプの遷移金属錯体若しくは、亜鉛-テトラ(4-カルボキシフェニル)ポルフィリン、鉄-ヘキサシアニド錯体、フタロシアニンなどが挙げられる。有機色素としては、9-フェニルキサンテン系色素、クマリン系色素、アクリジン系色素、トリフェニルメタン系色素、テトラフェニルメタン系色素、キノン系色素、アゾ系色素、インジゴ系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素などが挙げられる。この中でもルテニウム-ビス(RuL_2)誘導体が好ましい。

【0032】半導体層6への増感色素の担持量としては、 $10^{-8} \sim 10^{-6} \text{ mol/cm}^2$ の範囲にあればよく、特に $0.1 \sim 9.0 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$ が好ましい。

【0033】半導体層6を形成する材料としては、Cd、Zn、In、Pb、Mo、W、Sb、Bi、Cu、Hg、Ti、Ag、Mn、Fe、V、Sn、Zr、Sr、Ga、Si、Crの酸化物、 $SrTiO_3$ 、 $CaTiO_3$ のようなペロブスカイト、または、CdS、ZnS、 In_2S_3 、PbS、 Mo_2S_3 、 WS_2 、 Sb_2S_3 、 Bi_2S_3 、 $ZnCdS_2$ 、 Cu_2S の硫化物、CdSe、 In_2Se_3 、 WSe_2 、HgS、PbSe、CdTeの金属カルコゲナイド、その他GaAs、Si、Se、 Cd_2P_3 、 Zn_2P_3 、InP、AgBr、 PbI_2 、HgI₂、 BiI_3 が好ましい。または、前記半導体から選ばれる少なくとも一種以上を含む複合体、例えば、CdS

$/TiO_2$ 、CdS/AgI、 Ag_2S/AgI 、CdS/ZnO、CdS/HgS、CdS/PbS、ZnO/ZnS、ZnO/ZnSe、CdS/HgS、CdS_x/CdSe_{1-x}、CdS_x/Te_{1-x}、CdSe_x/Te_{1-x}、ZnS/CdSe、ZnSe/CdSe、CdS/ZnS、 TiO_2/Cd_3P_2 、CdS/CdSeCd_yZn_{1-y}S、CdS/HgS/CdSが好ましい。中でも、半導体層に酸化物を使用することにより、前記の増感色素との担持反応が、より速やかに進行する。

【0034】半導体層6の厚さは0.1~100μmの範囲の厚さであればよい。半導体層6の厚さが0.1μm未満の場合には、十分な光電変換効果が得られない可能性がある。一方、厚さが100μm超の場合には、可視光および近赤外光に対する透過性が著しく悪化するなどの不都合が生じるので好ましくない。

【0035】半導体層6が被着される側の電極3は、金属そのものか、またはガラスもしくはプラスチックからなる透明基板上の透明電極を指す。好ましい電極としては金属(例えば白金、金、銀、銅、アルミニウム、ロジウム、インジウム等)、炭素、もしくは金属酸化物(インジウム-錫複合酸化物、フッ素をドーブした酸化錫等)などが挙げられる。

【0036】半導体層6が被着される側の電極3は、表面抵抗が低い程よい。好ましい表面抵抗の範囲としては50Ω/□以下であり、より好ましくは30Ω/□以下である。下限に特に制限はないが、通常0.1Ω/□である。

【0037】半導体層6が被着される側の電極3は、透過率が高い程よい。好ましい透過率としては50%以上であり、より好ましくは80%である。この時の透明電極の膜厚は0.1~10μmが好ましい。透明電極を使用する場合、光は半導体層が被着される側の電極から入射させる事が好ましい。

【0038】対電極4は光電変換素子の正極として働き、通常前述の半導体層6が被着される側の電極3と同義である。

【0039】半導体層6に光が到達するためには、前述の半導体層6が被着される側の電極3と対電極4の少なくとも一方は実質的に透明でなければならない。本発明の光電変換素子1においては、前述の半導体層6が被着される側の電極3が透明であって太陽光を半導体層6が被着される側の電極から入射させるのが好ましい。この場合、光電変換素子1の対電極4としてはカーボン、金属もしくは導電性酸化物を蒸着したガラス、またはプラスチックが好ましく、カーボンあるいは白金を蒸着したものが特に好ましい。

【0040】本発明のゲル状電解質を生成するための架橋性物質としては、2官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有していれば特に限定されることなく、全て使用できる。特に、4官能性以上のビニルモノマー

を51重量%以上含有する架橋性物質は、少量でゲル状電解質を形成することが可能となり、光電変換素子の光電変換効率特性の向上が期待できる。残りの49重量%以下の成分としては、非架橋性の一官能性ビニルモノマーを使用することもできる。言うまでもなく、その他の架橋性又は非架橋性物質も残余成分として使用できる。2官能性以上のビニルモノマーの含有率の上限値は100重量%である。すなわち、全て2官能性以上のビニルモノマーからなる架橋性物質を使用することもできる。

【0041】ビニルモノマーとしては、熱処理や紫外線または電子線の照射で重合可能なモノマーやプレポリマーであればよく、特別な限定は何も受けない。熱重合、光重合又は放射線重合可能なビニルモノマーの具体例を下記に示す。

【0042】まず、一官能性ビニルモノマーとして、例えば、例えばアクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-プロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-t-ブチル、アクリル酸ベンジル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-プロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-t-ブチル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ベンジル、アクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、メタクリル酸オクチル、アクリル酸ラウリル、メタクリル酸ラウリル、アクリル酸セチル、メタクリル酸セチル、アクリル酸ステアリル、ステアリルメタクリレート、アクリル酸ベヘニル、ベヘニルメタクリレート等の如き(メタ)アクリル酸エステル；スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 m -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、 p -tert-ブチルスチレン等の如きスチレン系モノマー；イタコン酸ベンジル等の如きイタコン酸エステル；マレイン酸ジメチル等の如きマレイン酸エステル；フマル酸ジメチル等の如きフマル酸エステル；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、酢酸ビニル；アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、メタクリル酸ヒドロキシプロピルの如き水酸基含有モノマー；エチルアクリル酸アミノエチル、アクリル酸アミノプロピル、メタクリル酸アミド、メタクリル酸アミノエチル、メタクリル酸アミノプロピル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等の如きアミノ基含有モノマー；エチレンの如き α オレフィン、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、エタアクリル酸、プロピルアクリル酸、イソプロピルアクリル酸、イタコン酸、フマル酸、アクロイルオキシエチルフタレート、アクロイルオキシサクシネート等のカルボン酸含有モノマー、アクリル酸2-スルホン酸エチル、メタクリル酸2-スルホン酸エチル、ブチルアクリルアミドスルホン酸等の如きス

ルホン酸基を有するモノマー、メタクリル酸2-ホスホン酸エチル、アクリル酸2-ホスホン酸エチル等の如きホスホン酸基を有するモノマー等が挙げられる。

【0043】二官能架橋性ビニルモノマーとして、例えば、1,3-ブタンジオールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、エトキシビスフェノールAジアクリレートなどの二官能アクリレートおよび上記アクリレートと同様の二官能メタクリレートなどが挙げられる。

【0044】また、三官能架橋性ビニルモノマーとして、例えば、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロボキシ化グリセリルトリアクリレートなどの三官能アクリレートおよび上記アクリレートと同様の三官能メタクリレートなどが挙げられる。

【0045】本発明において効果的な四官能以上の架橋性ビニルモノマーとして、例えば、ペンタエリスリトールエトキシテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの四官能以上のアクリレートおよび上記のアクリレートと同様の四官能メタクリレートなどが挙げられる。

【0046】また、二官能以上、好ましくは四官能以上有するプレポリマーとして、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートのプレポリマーなどが挙げられる。これらのプレポリマーは前記のビニルモノマーに代えて用いることができる。

【0047】更に、必要に応じて、ビニルモノマーの重合開始剤(架橋開始剤)として、例えば、ベンゾイル類、ベンゾイルアルキルエーテル類、ベンゾフェノン類、ベンゾイルフェニルフォスフィンオキサイド類、アセトフェノン類、チオキサントン類、アントラキノン類などを使用することができる。特に、モノマーに溶解する重合開始剤が好ましい。

【0048】本発明のゲル状電解質を生成するための混合溶液への、前記2官能性以上のビニルモノマー含有率が51重量%以上の架橋性物質の配合量は、3重量%~30重量%の範囲内であることが好ましい。架橋性物質の配合量が3重量%未満では、ゲルの強度が弱くなり、漏液を起こし易くなる。一方、架橋性物質の配合量が30重量%超の場合、ゲル状電解質中の溶媒量及び酸化還元系化合物量が少なくなり、光電変換素子の光電変換効率が低下する。架橋性物質の一層好ましい配合量範囲は、4重量%~20重量%であり、4重量%~10重量%の範囲内が最も好ましい。

【0049】本発明における酸化還元系構成物質として

は、酸化体と還元体からなる一対の酸化還元系構成物質を好適に使用することができる。酸化体と還元体が同一電荷を持つ酸化還元系構成物質が好ましい。この明細書における、酸化還元系構成物質とは、酸化還元反応において、可逆的に酸化体及び還元体の形で存在する一対の物質を意味する。このような酸化還元系構成物質自体は当業者に公知である。本発明で使用できる酸化還元系構成物質は例えば、塩素化合物-塩素、ヨウ素化合物-ヨウ素、臭素化合物-臭素、タリウムイオン(III)-タリウムイオン(I)、水銀イオン(II)-水銀イオン(I)、ルテニウムイオン(III)-ルテニウムイオン(II)、銅イオン(II)-銅イオン(I)、鉄イオン(III)-鉄イオン(II)、バナジウムイオン(III)-バナジウムイオン(II)、マンガニウムイオン-過マンガニウムイオン、フェリシアン化物-フェロシアン化物、キノソン-ヒドロキノン、フマル酸-コハク酸などが挙げられる。言うまでもなく、その他の酸化還元系構成物質も使用できる。

【0050】酸化還元系構成物質としては、ヨウ素化合物-ヨウ素が特に好ましい。例えば、ヨウ素化合物としては、ヨウ化リチウム、ヨウ化カリウム等の金属ヨウ化物、テトラアルキルアンモニウムヨージド、ピリジニウムヨージド等のヨウ化4級アンモニウム塩化合物、ヨウ化ジメチルプロピルイミダゾリウム等のヨウ化ジイミダゾリウム化合物が特に好ましい。

【0051】本発明のゲル状電解質を生成するための混合溶液の酸化還元系構成物質の含有量は、0.5重量%~5重量%の範囲内であることが好ましい。酸化還元系構成物質の含有量が0.5重量%未満の場合、十分な光電変換効率を得ることができない。一方、酸化還元系構成物質の含有量が5重量%超の場合、酸化還元系構成物質が照射された光を吸収するため、光電変換効率が低下したり、色素から半導体に注入された電子が酸化体に移動する副反応が起こり、光電変換効率の低下などの問題が起こるので好ましくない。酸化還元系構成物質の一層好ましい含有量範囲は1重量%~4重量%であり、特に、2重量%~3重量%の範囲内が最も好ましい。

【0052】本発明のゲル状電解質を生成するための混合溶液で使用される溶媒は、酸化還元系構成物質を溶解しイオン伝導性に優れた化合物が好ましい。溶媒としては水性溶媒及び有機溶媒の何れも使用できるが、酸化還元系構成物質をより安定するため、有機溶媒が好ましい。例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、ガンマーブチロラクトン等のエステル化合物、ジエチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジオキソシラン、テトラヒドロフラン、2-メチル-テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、3-メチル-2-オキサゾリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、

メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物、スルフォラン、ジジメチルスルフォキシド、ジメチルフォルムアミド等の非プロトン性極性化合物などが挙げられる。これらはそれぞれ単独で用いることもできるし、また、2種類以上を混合して併用することもできる。

【0053】有機溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のカーボネート化合物、3-メチル-2-オキサゾリノン、2-メチルピロリドン等の複素環化合物、アセトニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル化合物が特に好ましい。

【0054】本発明のゲル状電解質を生成するための混合溶液における溶媒の含有量は、65重量%~96.5重量%の範囲内であることが好ましい。溶媒の含有量が65重量%未満の場合、酸化還元系構成物質を完全に溶解させることが出来ず、十分なイオン伝導性を得ることができない。一方、溶媒の含有量が96.5重量%超の場合、ゲル状にならないなどの問題が起こるので好ましくない。溶媒の一層好ましい含有量範囲は75重量%~95重量%であり、特に、80重量%~90重量%の範囲内が最も好ましい。

【0055】本発明の光電変換素子における電解質層5は、例えば、2官能性以上のビニルモノマーを51重量%以上含有している架橋性物質（必要に応じて重合開始剤を配合）、溶媒及び酸化還元系構成物質から混合溶液を調製し、この混合溶液を、色素担持半導体層6上に塗布法、浸漬法等の任意の方法により配設し、その後、熱、光又は放射線などの適宜の手段により前記架橋性物質をラジカル重合させることによりゲル状電解質を生成させることにより形成される。

【0056】酸化還元系構成物質において、ヨウ素等の還元化合物はラジカル重合の重合禁止剤として働き、重合を阻害することがある。このため、ヨウ素等の還元化合物を使用する場合、ゲル状ポリマー電解質形成後、ヨウ素等の還元化合物とともに密閉された容器内に配置してゲル状ポリマー電解質内に還元化合物を拡散させる方法や、対電極に塗布等により還元化合物を付着させる方法により重合阻害を避けることができる。ラジカル重合方法としては、熱、光や放射線（例えば、電子線）照射等が挙げられるが、電子線照射がより好ましい。

【0057】また、別法として、架橋性物質（必要に応じて重合開始剤を配合）、溶媒及び酸化還元系構成物質から混合溶液を調製し、この溶液を多孔質体へ含浸後、ラジカル重合させてゲル状にするとより強固な電解質層5が得られ、液漏れ防止に効果的な場合がある。

【0058】多孔質体の構造としては、繊維状物質を重ね合わせたもの、格子状の網目構造をもつもの、多孔質体面に対する法線方向に柱状の空隙をもつものなどが好ましい。従って、多孔質体としては、例えば、濾過フィ

ルター（メンブランフィルタ）あるいは一次電池や二次電池などに用いられるセパレーター又は不織布などを好適に使用できる。特に、多孔質体面に対し法線方向に貫通した空隙をもつ場合、多孔質体自体が酸化還元対の移動を阻害する作用が少ないため高い光電変換効率が得られる。

【0059】多孔質体として使用される濾過フィルターの材質としては、ガラス繊維、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類などからなるものが好ましい。

【0060】多孔質体として使用されるセパレーター又は不織布の材質としては、ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン類、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル類、ポリアミド類、ポリフェリレンスルフィド、ビニオン（塩化ビニルと酢酸ビニルの共重合物）、ポリイミド、ビニロン（アセタール化ポリビニルアルコール）などが好ましい。これらの材質のセパレーター又は不織布を単独でも、あるいは2種以上の材質のセパレーター又は不織布を複合化して使用することもできる。ここで、「複合化した不織布」とは、上記2種類の材料をブレンド後に溶融紡糸／延伸したブレンド延伸型不織布、または上記2種類の材料の一方を芯とし、他方がその周囲を被覆してなる複合繊維（コンジュゲート型繊維）を熱融着してなる芯鞘構造型の不織布である。例えば、芯成分に高融点のポリプロピレンを用い、鞘成分に低融点のポリエチレンを用いた熱融着タイプの不織布がよく知られている。

【0061】多孔質体の厚みは半導体層6と対電極4との面間隔で規定される。しかし、一般的に、多孔質体の厚みは、1mm以下が好ましい。多孔質支持体の厚みが1mm超の場合、電解質層5中の酸化還元対の移動距離が長くなり、酸化還元対を媒介とした電子の授受反応が律速となり光電変換効率が低下する。

【0062】半導体層6と対電極4との空間を無くすことは、多孔質体による保持機構の働かない電解質層5部分を無くすことになり、そのこと自体は液漏れ防止および信頼性向上につながる。しかしながら、半導体層6と対電極4との空間を無くすために、その組立工程において両極を互いに強く押しつけ合うことは、半導体層6および対電極4を機械的に破壊し、光電変換効率を低下させる要因となることもある。そのため、半導体層6と対電極4との間には少なくとも1μm以上の間隔を設け、前記半導体層6および対電極4の機械的破壊を防ぐことが好ましい。従って、半導体層6と対電極4との間に設ける多孔質体の厚みとしては1μm以上とすることが好ましい。

【0063】本発明の半導体層6と対電極4との間の電解質層5を構成するために使用される多孔質体は、半導体層6と対電極4との間に充填される電解液の酸化還元対の移動を妨げないばかりか、これら電解液を液漏れし

ないように保持しなければならない。従って、多孔質体は、光電変換素子の形成に必要な電解液の酸化還元対の移動を妨げず、しかも、液漏れを起こさないように電解液を保持するのに必要十分なポロシティー（気孔率）を有しなければならない。

【0064】このため、多孔質体としては、ポロシティー（気孔率）が30%～80%の範囲内である多孔質素材を使用することが好ましい。ポロシティーが30%より小さい多孔質体を用いた場合、多孔質体が酸化還元対の移動を妨げる効果が大きくなり、酸化還元対を媒介とした電子の授受反応が律速となり光電変換効率が低くなる。一方、ポロシティーが80%より大きい多孔質体を用いた場合、孔径が大きくなり、毛管作用による電解液保持能力が低下し、十分な液漏れ抑制効果が得られなくなる。ポロシティー（気孔率）が35%～65%の範囲内である多孔質素材を使用することが一層好ましい。ポロシティー（気孔率）が40%～60%の範囲内である多孔質素材を使用することが最も好ましい。

【0065】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は下記の実施例のみに限定されるものではない。

【0066】実施例1

1. 六官能架橋性モノマー含有電解液Aの調製

エチレンカーボネートとアセトニトリルとの体積比8：2の混合溶液にヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5mol/lを溶解させた電解液を調製し、該電解液に六官能のジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（10重量%と、重合開始剤として2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド〔ルシリンTPO（商品名）、ビーエーエスエフジャパン（株）製〕を2重量%を添加した。

【0067】2. 光電変換素子の作製

酸化チタンを塗布した透明電極付きガラス（50mm×50mm）に、増感色素としてシスージ（チオシアノ）-N, N-ビス（2, 2'-ビピリジル-4, 4'-ジカルボキシレート）ルテニウム(II)錯体を1cm²当たり50μg担持させた電極を作製した。また、透明電極付きガラス（50mm×50mm）に白金をスパッタしてこれを対電極とした。これら2つの電極で、酸化チタン側と白金側が向き合うようにして厚さ50μmスペーサーを入れてはさみ、前記1で調製したモノマー含有電解液Aを毛細管現象により電極間に注入させ、これらの電極表面に含浸させた。続いて、照度60mW/cm²（トプコン製UVチェッカーUVR-T35による測定値）の紫外線ランプで30秒間照射し、モノマー含有電解液を重合させて、ゲル状ポリマー電解質を作製した後、ヨウ素雰囲気下に1時間曝してから、周囲を封止し、各電極から端子を引き出して、本発明の光電変換素子を作製した。

【0068】前記2で作製した光電変換素子に45mW/cm²のキセノンランプ光を照射し(照射面積12cm²)、光電流-電圧特性を測定した。更に、この光電変換素子に、電極面の法線方向に沿って電極面に均一に0.5kg/cm²の圧力を室温で一週間かける電解質保持試験を行った。

【0069】実施例2

1. 一官能性、二官能性および六官能性ビニルモノマー含有電解液Bの調製

エチレンカーボネートとアセトニトリルとの体積比8:2の混合溶液にヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5mol/lを溶解させた電解液を調製し、該電解液に六官能のメチルアクリレート2重量%、ジエチレングリコールジアクリレート5重量%、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを3重量%と、重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド〔ルシリンTPO(商品名)、ビーエーエスエフジャパン(株)製〕を2重量%を添加した。

【0070】2. 光電変換素子の作製

実施例1で使用したモノマー含有電解液Aをモノマー含有電解液Bに変更した以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製し、光電流-電圧特性の測定と電解質保持試験を行った。

【0071】実施例3

光電変換素子の作製

酸化チタンを塗布した透明電極付きガラス(50mm×50mm)に、増感色素としてシス-ジ(チオシアノ)-N,N-ビス(2,2'-ビピリジル-4,4'-ジカルボキシレート)ルテニウム(II)錯体を1cm²当たり50μg担持させた電極を作製した。また、透明電極付きガラス(50mm×50mm)に白金をスパッタしてこれを対電極とした。これら2つの電極で、酸化チタン側と白金側が向き合うようにして厚さ25μmの多孔質体(高密度ポリエチレン樹脂、平均孔径:0.1μm、気孔率:60%)をはさみ、前記実施例1で調製したモノマー含有電解液Aを毛細管現象により電極間に注

入させ、これらの電極表面に含浸させた。続いて、照度60mW/cm²(トプコン製UVチェッカーUVRT35による測定値)の紫外線ランプで30秒間照射し、モノマー含有電解液を重合させて、ゲル状ポリマー電解質を作製した後、ヨウ素雰囲気下に1時間曝してから、周囲を封止し、各電極から端子を引き出して、本発明の光電変換素子を作製した。実施例1と同様に光電変換素子を作製し、光電流-電圧特性の測定と電解質保持試験を行った。

【0072】比較例1

実施例1の1で六官能架橋性モノマーと重合開始剤を除いた電解液を調製後、実施例1と同様に光電変換素子を作製し、光電流-電圧特性の測定と電解質保持試験を行った。

【0073】比較例2

1. 一官能性、および二官能性および六官能性ビニルモノマー含有電解液Cの調製

エチレンカーボネートとアセトニトリルとの体積比8:2の混合溶液にヨウ化テトラプロピルアンモニウム0.5mol/lを溶解させた電解液を調製し、該電解液に六官能のメチルアクリレート12重量%、ジエチレングリコールジアクリレート4重量%、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートを4重量%と、重合開始剤として2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド〔ルシリンTPO(商品名)、ビーエーエスエフジャパン(株)製〕を2重量%を添加した。

【0074】2. 光電変換素子の作製

実施例1で使用したモノマー含有電解液Aをモノマー含有電解液Cに変更した以外は、実施例1と同様に光電変換素子を作製し、光電流-電圧特性の測定と電解質保持試験を行った。

【0075】前記の実施例1~3及び比較例1~2で得られた各光電変換素子の光電変換素子特性と電解質保持試験の結果を下記の表1に要約して示す。

【0076】

【表1】

試料	電解質の 状態	開放端 電圧(V)	短絡電流 密度(mA/cm ²)	形状 因子	光電変換 効率(%)	電解質保持 試験
実施例1	ゲル状	0.73	2.5	0.34	1.4	漏液無し
実施例2	ゲル状	0.75	2.9	0.35	1.7	漏液無し
実施例3	ゲル状	0.70	2.3	0.38	1.4	漏液無し
比較例1	液体状	0.77	3.3	0.32	1.8	漏液有り
比較例2	ゲル状	0.65	2.5	0.28	1.0	漏液少し有り

【0077】前記の表1に示された結果から明らかなように、本発明のゲル状ポリマー電解質を用いた光電変換素子は電解液の液漏れがなく、電解質が溶液の場合と同等の光電変換特性が得られた。また、架橋高分子において、2官能性ビニルモノマーを51重量%以上含有していないと、電解液のゲル化に多量のモノマーが必要となり、かつゲル状ポリマー電解質の機械的強度も低くなる

ことが明らかとなった。(西原さん。実施例3の多孔質体使用例は液漏れが無い点を除けば、比較例2と性能差が少ないので、実施例として適切であると思えません。光電変換効率の数値を実施例1程度にまで上げるか、その他のデータで多孔質体の使用効果を明示する必要があります。例えば、実施例1と実施例3を比べた場合、多孔質体を使用すると実施例1の光電変換素子とど

のような効果の違いが得られるか例証する必要があると思います。)

【0078】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、ゲル状ポリマー電解質を用いることにより、電解液の液漏れを防ぎ、しかも、光電変換特性の安定した光電変換素子素子を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

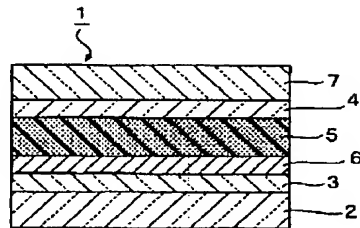
【図1】本発明の光電変換素子の一例の概要断面図であ

る。

【符号の説明】

- 1 光電変換素子
- 2 透明基板
- 3 透明電極
- 4 対電極
- 5 電解質層
- 6 半導体層
- 7 透明基板

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 児島 克典

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

(72)発明者 岸 文彦

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ
クセル株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 GA03

5H032 AA06 AS16 BB07 CC06 CC17

EE03 EE04 EE07 EE08 EE14

EE16 HH01 HH04